

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.019

PE 滴灌带耐老化性能研究^{*}

阿山卡德尔·居马卡德尔¹,关莉²,热依扎·别坎¹,倪玲贵¹,买买提江·依米提¹

(1. 新疆大学化学与化工学院,石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室,乌鲁木齐 830046;

2. 中国石油独山子石化公司研究院,新疆独山子 833699)

摘要:将线性低密度聚乙烯(PE-LLD)/高密度聚乙烯(PE-HD)/低密度聚乙烯(PE-LD)的滴灌带试样经过自然暴露老化,并对老化前后试样进行力学性能、流变性能及红外光谱测试分析以研究滴灌带的耐老化性能。结果表明:户外暴晒 60 d 后,纯 PE(0[#])试样的拉伸强度保持率和断裂伸长率保持率分别为 81% 和 15.6%,已失去使用价值;而户外暴晒 120 d 后,1[#],2[#],3[#],4[#] 试样断裂伸长率保持率分别为 61.9%,75.1%,82.3%,87.8%。毛细管流变 10 min 时,户外暴晒 120 d 试样扭矩保持率顺序为 4[#] > 3[#] > 2[#] > 1[#] > 0[#] 试样;户外暴晒 120 d 后,试样红外谱图在 1757 cm⁻¹ 处生成的羰基峰从 0[#]~4[#] 依次向低波数移动,并且变得越来越弱。基于此,同时加抗氧剂、光稳定剂和炭黑复配使用的 4[#] 试样耐老化性能最佳。

关键词:聚乙烯;滴灌带;自然暴露老化;断裂伸长率;耐老化性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0093-04

Study of Aging Resistance of Polyethylene Drip

Sanhader Jumahader¹, Guan Li², Riza Beken¹, Ni Linggui¹, Mamatjan Yimit¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Research Institute of Dushanzi Petrochemical Co. Petrochina, Dushanzi 833699, China)

Abstract: The aging resistance of different formula of linear low density polyethylene (PE-LLD)/high density polyethylene (PE-HD)/low density polyethylene (PE-LD) drip irrigation zone samples was studied which was aged by natural exposure through mechanical properties, rheological properties and infrared spectroscopy test. The results show that the tensile strength retention and elongation at break of formula 0[#] sample for outdoor exposure 60 days is 81% and 15.6% which have lost their use value, while 1[#], 2[#], 3[#] and 4[#] are 61.9%, 75.1%, 82.3% and 87.8% that was exposed 120 days, respectively. The torque retention rate of outdoor exposure 120 days sample is 4[#] > 3[#] > 2[#] > 1[#] > 0[#] after the capillary rheometer for 10 min. From the outdoor exposure 120 days sample infrared spectrum, the carbonyl peak generated at 1757 cm⁻¹ moves to the low wavenumber sequentially from 0[#] to 4[#] samples and becomes weaker and weaker. Based on this, while adding antioxidant, light stabilizer and carbon black compound formulations for 4[#] sample, its anti-aging performance is the best.

Keywords: polyethylene; drip irrigation zone; natural exposure aging; elongation at break; aging resistance

滴灌是一种现代化的灌溉技术,面对水资源日益缺乏的发展态势,大力推广滴灌技术是当务之急。滴灌节水技术在干旱缺水地区是农业现代化的一个标志,其特点是农作物节肥、增产、高效节水特性和节省劳力。但高分子材料的使用寿命因所使用的自然环境不同,会有较大的差异。新疆缺水严重、有独特的气候条件,对滴灌带制品使用寿命和回收再利用影响较大。因而,环绕滴灌带的老化问题进行研究是一个亟待解决的命题^[1-3]。P. Pagès 等^[4]将聚乙烯(PE)暴露在昼夜温差较大的环境下,研究其老化行为;S. Cimmino 等^[5]研究了高密度聚乙烯(PE-HD)在里约热内卢自然环境下的老化行为;

刘亚平等^[6]对 PE-HD 在不同地区进行了户外自然老化的研究;Hope 等^[7]研究不同抗氧化剂对辐照 PE 氧化稳定性的影响;Wong 等^[8]用氧化诱导时间法研究 PE 中抗氧化剂与炭黑的相互作用;刘磊等^[9]研究了 PE-HD 的光氧化后的应力开裂行为;P. Anna 等^[10]制备了含不同光稳定剂和颜料的 PE-HD,并通过差示扫描量热(DSC)和紫外(UV)光谱分析研究其在加速光老化条件下的老化情况;

^{*} 国家自然科学基金项目(21364014,21474082)

联系人:阿山卡德尔·居马卡德尔,硕士,主要从事高分子材料老化研究

收稿日期:2017-10-03

郭骏骏等^[11]研究了PE-HD在拉萨特殊严酷环境下的老化行为。但针对新疆独特的高温差、干旱、高紫外线、沙尘等地区气候条件,对滴灌带配方的优化研究在国内甚少。因此,笔者对PE不同配比的滴灌带试样进行自然暴露老化,通过力学性能测试、微型混合流变和红外光谱测试来研究滴灌带的耐老化性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

线性低密度聚乙烯(PE-LLD):7042,中国石油独山子石化公司;

PE-HD:5000S和6070,中国石油独山子石化公司;

低密度聚乙烯(PE-LD):2426,中国神华煤制油化工有限公司;

受阻酚抗氧化剂(1076,3114)、受阻胺光稳定剂770:上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

炭黑母料:东蒙市常平华宇塑胶制品厂。

1.2 主要设备及仪器

挤出机:TE-20型,中国江苏(南京)科亚公司;

注塑成型机:XL-400VI型,宁波高新协力机电液有限公司;

材料拉力测试机:CMT6104-1000N型,深圳新三思计量公司;

微量混合流变仪:Minilab II型,德国Haake公司;

红外光谱仪:EQUINOX55型,德国布鲁克公司。

1.3 实验过程

(1) 试样制备。

将滴灌带原料及不同防老化助剂按一定的比例(见表1)准确称量混合,通过挤出机熔融共混挤出、造粒,再将粒料注塑成哑铃型标准样条,自然冷却24 h待用。

表1 滴灌带原料试样配比

试样编号	5000S	6070	7042	2426	1076	3114	770	炭黑
0 [#]	27	10	41	20	0	0	0	0
1 [#]	27	10	41	20	0	0	0	1
2 [#]	27	10	41	20	0.5	0	0	1
3 [#]	27	10	41	20	0	0.5	0	1
4 [#]	27	10	41	20	0	0.3	0.2	1

(2) 自然暴露老化试验。

将注塑好的PE试样铺设在吐鲁番自然环境试验研究中心,室外暴晒试验从2016年6月1日开始至9月30日结束,每30 d取样,共取4次样,并定期测试分析滴灌带原料配方力学性能变化和流变性

能。自然暴露老化试验期间试验站的基本气象数据为平均温度32.52℃,平均湿度20.38%,平均风速2.72 m/s,平均月照时数258 h,平均紫外辐射量24.63(W·h)/m²。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试。

按照GB/T 1040.3-2006对老化前后滴灌带试样进行力学性能测定(拉伸速率100 mm/min,温度25℃)。

(2) 毛细管流变性能。

毛细管流变采用微量混合流变仪,取粉状老化前后PE试样6 g,料筒温度设为190℃,螺杆同向旋转,转速设定为20 r/min,运行时间为10 min。

(3) 红外光谱测试。

用红外光谱测试老化前后试样的化学基团改变情况。

2 结果和讨论

2.1 滴灌带试样老化前后力学性能分析

(1) 滴灌带配方优化及其力学性能分析。

将各种PE用料进行加工性能和力学性能分析,在滴灌带配方的设计过程筛选出最佳的配方原料为PE-HD6070,PE-LLD7042,PE-HD5000S,PE-LD2426H^[12];筛选受阻酚抗氧化剂1076和3114为抗氧化助剂;受阻胺光稳定剂770为滴灌带原料的光稳定剂。并参考滴灌带生产企业提供内镶式滴灌带配方数据和研发团队多年的研究数据,分别设计4种滴灌带原料配方见表1,其中0[#]和1[#]试样为未加炭黑和添加炭黑母料的滴灌带配方,是为了研究炭黑对试样耐候性能作用,2[#]和3[#]是在1[#]配方基础上添加不同的抗氧化助剂,以比较分析对试样抗氧化性能的影响,滴灌带试样力学性能见表2。

表2 滴灌带试样力学性能分析

项目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
拉伸强度/MPa	25.3	25.5	25.3	25.5	25.4
断裂伸长率/%	526.5	545.3	544.2	553.7	564.4

从表2实验数据看,0[#]~4[#]试样拉伸强度都在25.5 MPa左右,表明添加炭黑母料和防老化助剂没有影响配方的拉伸强度;而1[#]~4[#]试样的断裂伸长率较之0[#]试样均有提高,这主要是因为炭黑母料的基料是PE-LLD,导致炭黑母料与PE原料有很好的相容性,其次是因为PE-LLD具有韧性好、刚性大、耐撕裂强度高优点以及受阻酚抗氧化剂1076,3114和受阻胺光稳定剂770与PE原料可以很好地相容。

(2) 滴灌带试样户外暴晒老化前后力学性能比较。

将试样暴露在吐鲁番暴晒场,不同时间下力学性能的变化比较分析列于表3。从表3可知,随着时间的增加,试样的力学性能下降。 $0^{\#}$ 试样在6月和7月暴晒60 d后拉伸强度保持率为81%,断裂伸长率保持率下降严重,为15.6%。说明滴灌带纯PE原料配方在6月和7月暴晒场平均温度 30.9°C 、平均湿度20.38%、平均日照时数251 h、平均紫外辐射量 $23.6\text{ W}/\text{m}^2$ 等高紫外辐照、干热及温差环境下, $0^{\#}$ 试样60 d内完全失去使用价值。而 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 、 $3^{\#}$ 、 $4^{\#}$ 试样暴晒60 d后拉伸强度保持率分别为86.7%、96.8%、97.6%、96.8%,断裂伸长率保持率分别为88.5%、94.5%、93.6%、93.7%。户外暴晒120 d后 $0^{\#}$ 试样拉伸强度和断裂伸长率保持率分别降到32.1%和6.6%,单独添加炭黑母料的 $1^{\#}$ 试样暴晒120 d后拉伸强度和断裂伸长率保持率分别降为63.9%和61.9%,说明炭黑对滴灌带试样具有一定的紫外光的屏蔽作用,从而提高了 $1^{\#}$ 试样的使用寿命。而户外暴晒120 d后的 $2^{\#}$ 、 $3^{\#}$ 、 $4^{\#}$ 试样的拉伸强度均保持在90%以上,断裂伸长率保持率依次为75.1%、82.3%、87.8%,说明试样中添加抗氧剂和光稳定剂,显著提高试样的耐老化性能。特别是 $4^{\#}$ 试样中同时添加了光稳定剂和抗氧剂,起到了抗紫外和抗氧化作用,试样的耐候性随着老化时间延长更加明显。

表3 试样户外暴晒老化前后力学性能分析

编号	力学性能	老化时间 / d				
		0	30	60	90	120
$0^{\#}$	拉伸强度 / MPa	25.3	22.9	20.5	9.3	8.1
	断裂伸长率 / %	526.5	395.1	82.3	39.2	34.7
$1^{\#}$	拉伸强度 / MPa	25.5	25.7	22.1	19.9	16.3
	断裂伸长率 / %	545.3	520.6	482.8	405.4	337.4
$2^{\#}$	拉伸强度 / MPa	25.3	24.9	24.5	23.7	23.5
	断裂伸长率 / %	544.2	525.8	514.2	482.8	408.3
$3^{\#}$	拉伸强度 / MPa	25.1	24.9	24.5	24.4	23.2
	断裂伸长率 / %	553.7	533.7	518.5	510.6	455.4
$4^{\#}$	拉伸强度 / MPa	25.4	25.1	24.6	23.9	23.7
	断裂伸长率 / %	564.4	545.1	528.9	527.3	495.4

2.2 不同配比滴灌带原料老化前后静态流变性能分析

树脂的静态流变分析是指聚合物在密闭腔体中,在确定温度和时间,双螺杆固定转速和同向旋转的剪切应力条件下,受到高温、少量氧的作用下分子链发生氧化降解、支化或交联,引起聚合物扭矩变化的过程。笔者采用微量混合流变仪,料筒温度设为 190°C ,试验时间为10 min,双螺杆同向旋转,在螺杆转速20 r/min条件下得到试样老化时间与扭矩的关系数据,如图1所示。

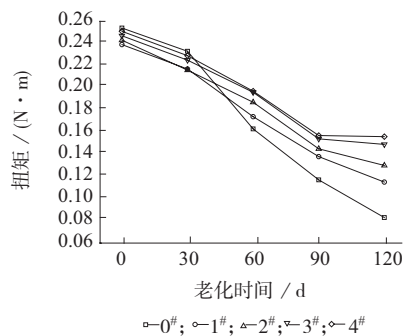


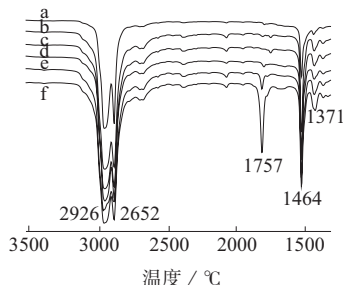
图1 试样老化前后暴晒时间与扭矩的关系

由图1可见,随着老化时间的增大,扭矩逐渐减小;特别是 $0^{\#}$ 试样,由老化30 d后的扭矩 $0.233\text{ N}\cdot\text{m}$,降为60 d的 $0.163\text{ N}\cdot\text{m}$,变化最大,降解程度大,滴灌带试样的老化程度最严重;而随老化时间的增大, $1^{\#}\sim 4^{\#}$ 试样扭矩均保持先减小后平缓的趋势,只有 $0^{\#}$ 试样的扭矩一直下降,下降的趋势也很明显;这表明随着老化时间的增大,导致分子间作用力增加,进而导致试样的流动性减弱,分子链断裂而使试样完全失去使用价值。其它4种曲线也呈一直下降趋势;试样扭矩保持率顺序为 $4^{\#} > 3^{\#} > 2^{\#} > 1^{\#}$; $2^{\#}$ 试样扭矩保持率略大于 $1^{\#}$,说明加入抗氧剂可有效改善滴灌带配方的抗紫外老化性能。 $3^{\#}$ 试样的扭矩保持率大于 $2^{\#}$,这说明抗氧剂3114比抗氧剂1076抗紫外效果较好。老化90 d后, $3^{\#}$ 和 $4^{\#}$ 试样扭矩均保持平缓的趋势,变化不是很大,尤其是 $4^{\#}$ 试样老化90 d后扭矩保持平衡,扭矩从 $0.157\text{ N}\cdot\text{m}$ 只降到 $0.156\text{ N}\cdot\text{m}$, $4^{\#}$ 试样的扭矩保持率最好,说明抗氧剂和光稳定剂两者配合使用有很好的协同作用,从而提高了滴灌带配方的抗紫外老化性能。户外暴晒120 d后, $0^{\#}$ 试样与未老化试样相比,扭矩由 $0.254\text{ N}\cdot\text{m}$ 降到 $0.083\text{ N}\cdot\text{m}$ 。

2.3 不同配比滴灌带试自然暴露老化前后红外分析

图2给出了不同配比滴灌带试样暴晒120 d前后的FTIR谱图。在6条曲线中出现的 1464 cm^{-1} 处为 CH_2 的弯曲振动吸收峰, 2652 cm^{-1} 处为 CH_2 的对称伸缩振动吸收峰, 2926 cm^{-1} 处为 CH_2 的不对称伸缩振动吸收峰,以上各峰是PE滴管树脂FTIR谱图中共有的峰,而 1371 cm^{-1} 处为甲基($-\text{CH}_3$)的弯曲振动吸收峰,为支链较多的PE-LD所特有^[13]。曲线a是未老化 $0^{\#}$ 试样,在 1757 cm^{-1} 处左右没出现羰基峰,而 1757 cm^{-1} 处左右羰基峰的生成,曲线e明显小于曲线f;说明 $1^{\#}$ 试样中添加的炭黑起到了抗紫外的作用;而曲线d, c, b在 1757 cm^{-1} 处左右的羰基峰依次向低波数移动,并

且变得越来越弱;说明试样中分别添加抗氧剂和光稳定,起到抗紫外和抗氧化作用;尤其是4[#]试样中加受阻胺光稳定剂和受阻酚类抗氧剂复配使用时抗紫外作用最好,从而延长了滴灌带配方的使用寿命。



a—未老化0[#]; b—4[#]; c—3[#]; d—2[#]; e—1[#]; f—0[#]

图2 试样暴晒120 d前后的FTIR谱图

3 结论

(1) 户外暴晒60 d后,0[#]试样断裂伸长率保持率为15.6%,已失去使用价值;户外暴晒120 d后,1[#],2[#],3[#],4[#]试样断裂伸长率保持率分别为61.9%,75.1%,82.3%,87.8%;在新疆高紫外线、高温差、干热等气候条件下,在试样中添加抗氧剂、光稳定剂及碳黑明显提高了试样的耐老化性能。

(2) 毛细管流变10 min时,户外暴晒120 d后0[#]试样与未老化试样相比,扭矩由0.254 N·m降到0.083 N·m;而随老化时间的增大,1[#]~4[#]试样的扭矩均保持先减小后平缓的趋势,尤其是4[#]试样老化90 d后扭矩保持平衡,扭矩从0.157 N·m只降到0.156 N·m;4[#]试样耐老化性能最佳。

(3) 户外暴晒120 d后试样红外谱图在1757 cm⁻¹处左右生成的羰基峰从0[#]~4[#]依次向低波数移动,并且变得越来越弱;试样中添加受阻胺光稳定剂和受阻酚类抗氧剂复配使用时抗紫外作用最好,从而延长了滴灌带配方的使用寿命。

参考文献

[1] 叶苑榕,刘绍基,郭永武,等. 聚合物防老化实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社,1999:361-393.
Ye Yuanchen, Liu Shaoji, Guo Yongwu, et al. Polymer anti-aging practical manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999:361-393.

[2] 买买提江·依米提,赛娜瓦尔·阿布拉,张胜军,等. 滴灌带紫外光人工加速老化试验方法的研究[J]. 中国塑料,2013,27(12):89-93.
Mamaetjan Y, Sanawar A, Zhang Shengjun, et al. Research on experimental methods of UV artificially accelerated photoaging of drip irrigation tape[J]. China Plastics, 2013, 27(12):89-93.

[3] 王友贞,汤广民. 节水灌溉与农业可持续发展[J]. 节水灌溉,

2005(2):33-38.
Wang Youzhen, Tang Guangmin. Water saving irrigation and sustainable development of agriculture[J]. Water Saving Irrigation, 2005(2):33-38.

[4] Pagès P, Carrasco F, Surina J. FTIR and DSC study of HDPE structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during canadian winter[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(2):153-159.

[5] Cimmino S, Pace E D, Martuscelli E, et al. High density polyethylene / hydrogenated oligo(cyclopentadiene)blends: tensile stress-strain behavior[J]. Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 2003, 33(12):1 723-1 730.

[6] 刘亚平,李晖,魏绪玲. 高密度聚乙烯户外自然老化的力学性能研究[J]. 山东化工,2007,36(8):5-7.
Liu Yaping, Li Hui, Wei Xuling. Study on the mechanical property of the nature aging HDPE specimens[J]. Shandong Chemical Industry, 2007, 36(8):5-7.

[7] Hope, Natalie B, Anuj A. Comparison the efficacy of various antioxidants on the oxidative stability of irradiated polyethylene[J]. Clinical orthopaedics and Related Research, 2015, 473(3):936-941.

[8] Wong, Wai-Kuen H, Grace Y. Interaction of an antioxidants with carbon black in polyethylene using oxidative induction time methods[J]. Geotextiles and Geomembranes, 2014, 42(6):641-647.

[9] 刘磊,黄正雨,李永亮,等. 高密度聚乙烯的应力-光氧化开裂研究[J]. 塑料工业,2014,42(2):79-84.
Liu Lei, Huang Zhengyu, Li Yongliang, et al. Degradation behavior and oxidation products analysis for high density polyethylene during lasa tibet natural aging[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(2):79-84.

[10] Anna P, Bertalan G, Marosi G. Effect of interfacemodification on the photo-stability of pigmented polyethylene films[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(3):463-466.

[11] 郭骏骏,晏华,代军,等. 高密度聚乙烯在拉萨自然环境中老化行为及氧化物生成规律[J]. 功能材料,2015,15:47-51.
Guo Junjun, Yan Hua, Dai Jun, et al. Degradation behavior and oxidation products analysis for high density polyethylene during lasa tibet natural aging[J]. Functional Materials, 2015, 15:47-51.

[12] 买买提江·依米提,赛娜瓦尔·阿布拉,艾买提江·萨伍提,等. 内镶式滴灌带的制备与耐老化性能研究[J]. 中国塑料,2014, 28(4):78-82.
Mamaetjan Y, Sanawar A, Amatjan S, et al. Study on preparation and anti-ageing performance of inlaid type drip irrigation tapes[J]. China Plastics, 2014, 28(4):78-82.

[13] 张三平,安江峰,郑鹏华,等. 典型大气环境对低密度聚乙烯老化严酷度评价方法[J]. 工程塑料应用,2015,43(3):89-93.
Zhang Sanping, An Jiangfeng, Zheng Penghua, et al. Evaluation method about aging of low density polyethylene in typical atmospheric environment[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3):89-93.